

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

26.07.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年10月27日

REC'D 14 SEP 2000

WIPO

PCF

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第304847号

出 願 人  
Applicant (s):

三菱化学株式会社

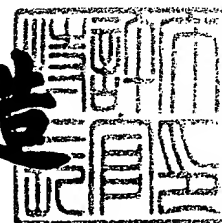
09/920777

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3069138

【書類名】 特許願

【整理番号】 J04301

【提出日】 平成11年10月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明の名称】 非水系電解液二次電池

【請求項の数】 8

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

    【氏名】 古田 土 稔

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

    【氏名】 藤井 隆

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

    【氏名】 島 紀子

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

    【氏名】 鈴木 仁

【特許出願人】

    【識別番号】 000005968

    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

    【代表者】 正野 寛治

【代理人】

    【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

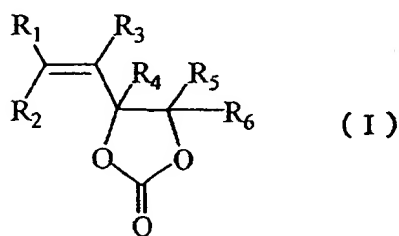
【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水系電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負極と、正極と、溶質及び非水溶媒とからなる非水系電解液とを少なくとも備えた非水系電解液二次電池において、非水溶媒が比誘電率 25 以上の溶媒から選ばれる 1 種又は 2 種以上の溶媒を 90 重量%以上含有し、かつ該非水溶媒の引火点が 70℃以上であり、更に該非水溶媒に下記一般式 (I) で表わされるビニルエチレンカーボネートを少なくとも 1 種が添加されていることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【化 1】



(式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。)

【請求項 2】 非水溶媒が比誘電率 25 以上の溶媒に前記一般式 (I) で表わされるビニルエチレンカーボネートの少なくとも 1 種が添加されていることを特徴とする請求項 1 記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 3】 添加されている前記一般式 (I) で表わされるビニルエチレンカーボネートの量が、該非水溶媒と該一般式 (I) で表わされるビニルエチレンカーボネートの合計量の 0.01～10 重量%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 4】 非誘電率 25 以上の溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び $\gamma$ -バレロラクトンであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 5】 負極が、リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質物を

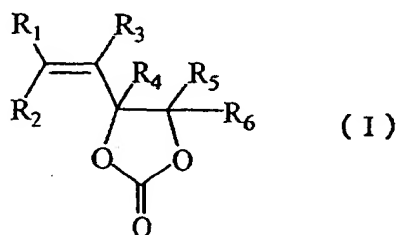
含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 6】 負極が、リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質物、又は、該炭素質物とリチウム、リチウム合金及びリチウムを吸蔵・放出することが可能な金属酸化物からなる群から選ばれる 1 種以上との混合物であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 7】 炭素質物が、X線回折における格子面（002 面）の d 値が 0.335～0.340 nm の黒鉛であることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 8】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極と正極を少なくとも備えた非水系電解液二次電池用の非水系電解液であって、該非水系電解液が溶質と非水溶媒とからなり、該非水溶媒が比誘電率 25 以上の溶媒から選ばれる 1 種又は 2 種以上の溶媒を 90 重量%以上含有し、かつ該非水溶媒の引火点が 70℃以上であり、更に該非水溶媒に下記一般式（I）で表わされるビニルエチレンカーボネートを少なくとも 1 種が添加されていることを特徴とする前記非水系電解液。

【化 2】



（式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水系電解液二次電池及びそれに使用する非水系電解液に関する。

詳しくは、特定の非水溶媒に特定の構造のビニルエチレンカーボネートを添加した電解液を使用する非水系電解液二次電池の改良に関する。

本発明によれば、高比誘電率の非水溶媒を使用した二次電池において、充放電効率が高かつサイクル特性に優れ、安全性の高い二次電池が提供可能となる。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の需要が高まってきている。さらに、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い、電池特性の一層の向上も要望されている。

従来、金属リチウムを負極とする二次電池は、高容量化を達成できる電池として古くから盛んに研究が行われているが、金属リチウムが充放電の繰り返しによりデンドライト状に成長し、最終的には正極に達して、電池内部において短絡が生じてしまうことが実用化を阻む最大の技術的な課題となっていた。

#### 【0003】

これに対しては負極に、例えばコークス、人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。このような非水系電解液二次電池では、リチウムが金属状態で存在しないためデンドライトの形成が抑制され、電池寿命と安全性を向上することができる。特に人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池は、高容量化の要求に応えるものとして注目されている。

#### 【0004】

上記炭素質材料を使用するリチウム二次電池においては、非水電解液の高誘電率溶媒として通常、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等の環状カーボネートが広く用いられている。コークスなどの非黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池では、プロピレンカーボネートを含む溶媒が好適に用いることができる。一方、黒鉛系炭素質材料を単独で、或いは、リチウムを吸蔵・放出可能な他の負極材と混合して負極とした非水系電解液二次電池では、プロピレンカーボネートを含む溶媒を用いると、充電時に電極表面でプロピレンカーボネートの分解反応が激しく進行して、黒鉛電極への円滑なリチウムの吸蔵・放出が

不可能になる。

【0005】

一方、エチレンカーボネートはこのような分解が少ないことから、黒鉛系負極を用いた非水系電解液二次電池の電解液ではエチレンカーボネートが高誘電率溶媒として多用されているが、電解液の分解によるサイクル特性の低下等の問題については十分であるとは言えない。更に、エチレンカーボネートはプロピレンカーボネートに比べ、凝固点が36.4℃と高いため単独で用いられることはなく、一般に低粘度溶媒と混合して用いられる。このような理由により、黒鉛系負極を用いるリチウム二次電池用電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒などが通常用いられているが、低粘度溶媒は一般的に沸点も低い場合が多いため、大量に添加すると電解液の性能面では良好であるが溶媒の引火点が低下する問題があり、逆に少量しか添加しないと低温での電気伝導率及び粘度の面で問題がある。

【0006】

このような状況において、特開平4-87156号公報には、負極にリチウム金属を用いた非水系電解液電池において、溶媒としてリチウムと反応しにくい不飽和の炭素-炭素結合を鎖式に有する化合物、例えばビニルエチレンカーボネートを用いる電解液が提案されている。しかしながら、ビニルエチレンカーボネートは、等体積の低沸点溶媒である1,2-ジメトキシエタンと混合使用されているので、上述の課題を解消するものではない。

【0007】

一方、環状エステルである $\gamma$ -ブチロラクトン等は、高い比誘電率を有すると共に、凝固点も低く、低粘度溶媒を混合することなく用いることが可能であるが、 $\gamma$ -ブチロラクトン系の電解液も、充電時に黒鉛電極表面で $\gamma$ -ブチロラクトンの分解反応が進行し、電池としての特性の悪化が問題である。

特開平11-31525号公報には、負極に黒鉛系炭素材料を用いた非水系電解液二次電池における $\gamma$ -ブチロラクトンの分解を抑えるために、 $\gamma$ -ブチロラクトンを主成分とし、副成分として15～35容量%程度のエチレンカーボネートを含み、さらに実用的にはジエチルカーボネートを16容量%以上含む組成で



ある電解液の溶媒が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、公知技術として提案されている電解液は、それなりの効果は見られるものの更なる改良が望まれている。本発明は、引火点の比較的高い、比誘電率が25以上の非水系溶媒を主たる溶媒として使用した場合においても、良好な電池特性を発揮できる非水系電解液二次電池の提供を課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

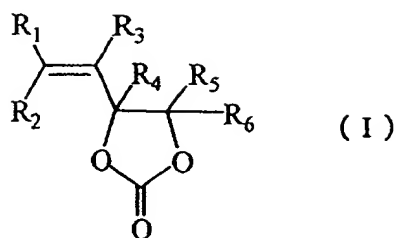
本発明者等は、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、非水系電解液二次電池の電解液の溶媒として、比誘電率が25以上の溶媒から選ばれる1種又は2種以上の溶媒を90重量%以上含有し、且つ引火点が70℃以上である非水溶媒に、更に、特定の構造を有するビニルエチレンカーボネート化合物を少なくとも1種添加して使用することにより、充放電効率が高かつサイクル特性に優れ安全性も向上させることができることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、本発明は、負極と、正極と、溶質及び非水溶媒とからなる非水系電解液とを少なくとも備えた非水系電解液二次電池において、非水溶媒が比誘導率25以上の溶媒から選ばれる1種又は2種以上の溶媒を90重量%以上含有し、かつ該非水溶媒の引火点が70℃以上であり、更に該非水溶媒に下記一般式(I)で表わされるビニルエチレンカーボネートを少なくとも1種が添加されていることを特徴とする非水系電解液二次電池、及びそれを使用する非水系電解液、にある。

【0011】

【化 3】



【0012】

(式中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及び $R_6$  は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。)

尚、本発明の二次電池に用いられる非水溶媒は、比誘電率25以上の溶媒から選ばれる1種又は2種以上の溶媒に前記一般式(I)で表わされるビニルエチレンカーボネートの少なくとも1種が添加されていることが好ましい。

【0013】

又、添加されている前記一般式(I)で表わされるビニルエチレンカーボネートの量は、該非水溶媒と該一般式(I)で表わされるビニルエチレンカーボネートの合計量に基づいて、0.01～10重量%であるのが好ましい。

更に、本発明の二次電池に用いられる負極は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質物を含有するものが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の非水系電解液二次電池は、負極と、正極と、溶質及び非水溶媒とからなる非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、非水溶媒が、比誘電率が25以上の溶媒から選ばれる1種又は2種以上の溶媒を90重量%以上含有し、且つ該非水溶媒の引火点が70℃以上であり、更に前記一般式(I)で表されるビニルエチレンカーボネートが少なくとも1種添加されていることを特徴とする。

【0015】

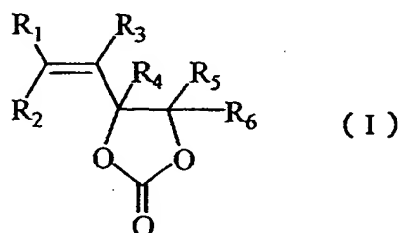
本発明に使用される比誘電率が25以上の非水溶媒としては、特に限定されな

いがエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、中でもエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンが好ましい。これらの溶媒は二種以上混合して用いても良く、組み合わせは特に制限されない。

本発明で使用する非水溶媒には、下記一般式 (I) で表わされるビニルエチレンカーボネートが添加される。

【0016】

【化4】



【0017】

式 (I) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  が炭素数 1~4 のアルキル基である場合、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。これらの中、メチル基、エチル基が好ましい。

【0018】

そして、このような一般式 (I) で表されるビニルエチレンカーボネート化合物の具体例としては、4-エテニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン (ビニルエチレンカーボネート)、4-エテニル-4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エテニル-4-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エテニル-4-*n*-プロピル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エテニル-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エテニル-5-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エテニル-5-*n*-プロピル-1, 3-

ジオキソラン-2-オン等を挙げることができる。

# 【0019】

中でもビニルエチレンカーボネート、4-エテニル-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンが好ましく、ビニルエチレンカーボネートが特に好ましい。これらは2種以上混合して用いてもよい。

本発明で使用する一般式(I)で表されるビニルエチレンカーボネートの添加量は、好ましくは、上記非水溶媒と一般式(I)で表されるビニルエチレンカーボネートの合計量に基づいて、0.01~10重量%であり、更に好ましくは、0.1~10重量%であり、特に0.5~7重量%が好ましい。

# 【0020】

本発明で使用する非水溶媒には、上記比誘電率が25以上の溶媒が90重量%以上含有される。本発明においては、非水溶媒が上記比誘電率が25以上の溶媒に上記一般式(I)で表わされるビニルエチレンカーボネートが添加されているものが好ましい。

又、本発明においては、非水溶媒が上記比誘電率が25以上の溶媒に上記以外の非水溶媒、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のジアルキル(炭素数1~4のものが好ましい)カーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状エステル等、を1種以上添加することができる。この場合、追加された溶媒を含む非水溶媒の引火点が70℃以上となる範囲及び溶媒の組合せで添加できる。

# 【0021】

本発明で使用する電解液には、溶質としてリチウム塩を用いる。使用し得るリチウム塩は、電解液の溶質として使用し得るものであればその種類は特に制限されない。例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ から選ばれる無機リチウム塩や $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の含フッ素有機リチウム塩を用いることができる。中でも $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{Li}$

$\text{LiBF}_4$  を用いることが好ましい。これらのリチウム塩は2種類以上混合して用いても良い。

#### 【0022】

電解液中の溶質のリチウム塩モル濃度は、0.5～2.0モル／リットルであることが望ましい。0.5モル／リットル未満もしくは2.0モル／リットルを超えると、電解液の電気伝導率が低くなって、電池の性能が低下する傾向にある。

本発明の電池を構成する負極の材料としては、リチウムを吸蔵及び放出し得る炭素質物を含有するものが好ましい。該炭素質物の具体例としては、例えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。好適には種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛並びに黒鉛化メソフェーズ小球体、黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維等の他の人造黒鉛及び精製天然黒鉛、或いはこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施した材料が使用される。

#### 【0023】

これらの炭素質物は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)は0.335～0.34nmであるものが好ましく、0.335～0.337nmであるものがより好ましい。灰分は1重量%以下であるのが好ましく、0.5重量%以下であるのがより好ましく、0.1重量%以下であるのが特に好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は30nm以上であるのが好ましく、50nm以上であるのがより好ましく、100nm以上であるのが特に好ましい。

#### 【0024】

また、レーザー回折・散乱法による炭素質物のメジアン径は、1～100 $\mu\text{m}$ であるのが好ましく、3～50 $\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、5～40 $\mu\text{m}$ であるのが更に好ましく、7～30 $\mu\text{m}$ であるのが特に好ましい。BET法比表面積は、0.3～25.0 $\text{m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、0.5～20.0 $\text{m}^2/\text{g}$ であるのがより好ましく、0.7～15.0 $\text{m}^2/\text{g}$ であるのが更に好ましく、0.8～10.0 $\text{m}^2/\text{g}$ であるのが特に好ましい。また、アルゴンイオン

レーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク  $P_A$  (ピーク強度  $I_A$ ) 及び  $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク  $P_B$  (ピーク強度  $I_B$ ) の強度比  $R = I_B / I_A$  は  $0 \sim 1.2$  が好ましく、 $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅は  $26 \text{ cm}^{-1}$ 以下、特に  $25 \text{ cm}^{-1}$ 以下であるのが好ましい。

#### 【0025】

これらの炭素質物にリチウムを吸蔵・放出可能な負極材を更に混合して用いることもできる。炭素質物以外のリチウムを吸蔵・放出可能な負極材としては、酸化錫、酸化珪素等の金属酸化物材料、更にはリチウム金属並びに種々のリチウム合金を例示することができる。これらの負極材料は二種類以上混合して用いても良い。

これらの負極材料を用いて負極を製造する方法については、特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができるし、また、該負極材料をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

#### 【0026】

電極の製造に用いられる結着剤については、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。

導電材としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料が挙げられる。

負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

#### 【0027】

、 $\text{LiPF}_6$  を 1 モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0034】

(実施例 2)

エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラク톤の混合物 (1 : 1 容量比) 97 重量%にビニルエチレンカーボネートを 3 重量%の割合で溶解し、更に $\text{LiPF}_6$  を 1 モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0035】

(比較例 2)

エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラク톤の混合物 (1 : 1 容量比) に、 $\text{LiPF}_6$  を 1 モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0036】

(実施例 3)

プロピレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラク톤の混合物 (1 : 1 容量比) 97 重量%にビニルエチレンカーボネートを 3 重量%の割合で溶解し、更に $\text{LiPF}_6$  を 1 モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0037】

(比較例 3)

プロピレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラク톤の混合物 (1 : 1 容量比) に、 $\text{LiPF}_6$  を 1 モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0038】

(実施例 4)

プロピレンカーボネート 97 重量%にビニルエチレンカーボネートを 3 重量%の割合で溶解し、更に $\text{LiPF}_6$  を 1 モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0039】

(比較例4)

プロピレンカーボネートに  $\text{LiPF}_6$  を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0040】

(実施例5)

プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合物(1:1容量比)95重量%にビニルエチレンカーボネートを5重量%の割合で溶解し、更  $\text{LiPF}_6$  を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

上記実施例1～5および比較例1～4で作製した電池を、25℃において、0.5mAの定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vで充放電試験を行った。

【0041】

実施例1～5に用いた電解液の20℃と-30℃での電気伝導度を表1に示す。尚、電気伝導度の測定は、電気伝導度計(東亜電波社製、CM-30S)を用いて測定した。

引火点は、JIS K-2265に準拠して測定した。

それぞれの電池における1サイクル目の負極重量当たりの放電容量および充放電効率を表2に示す。ここで、充放電効率は以下の式から求めたものである。

【0042】

【数1】

$$\text{充放電効率}(\%) = [(\text{放電容量}) / (\text{充電容量})] \times 100$$

【0043】

表1、2に示す通り、比較例1、3、4は電解液の分解が激しく電池として作動しなかった。

一方、本実施例の電解液は-30℃においても凝固することなく、比較的高い伝導度を有し、電池とした場合の、容量、充放電効率も優れている。



【0044】

【表1】

表 1

	電気伝導度 (mS/cm)		引火点
	20℃	-30℃	℃
実施例1	6.2	1.1	140
実施例2	9.1	2.6	119
実施例3	8.1	2.3	119
実施例4	5.3	1.0	138
実施例5	6.1	1.0	140

【0045】

【表 2】

表 2

	1 サイクル目容量	1 サイクル目効率
	mA h / g	%
実施例 1	226	81.3
実施例 2	230	83.0
実施例 3	213	81.1
実施例 4	198	78.1
実施例 5	233	84.4
比較例 1	—	—
比較例 2	120	34.4
比較例 3	—	—
比較例 4	—	—

【0046】

## 【発明の効果】

本発明の非水系電解液二次電池は、比誘電率が25以上の溶媒から選ばれる1種又は2種以上の溶媒を90重量%以上含有し、かつ引火点が70℃以上の非水溶媒を使用するので安全性が高く、かつ充放電効率が高く、サイクル特性に優れ

たものである。更に、高温下においてもサイクル特性、保存特性の良好な二次電池を作製することを可能にすることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 引火点の比較的高い、比誘電率が 2.5 以上の非水系溶媒を主たる溶媒として使用した非水系電解液二次電池の電池特性が良好なものを提供する。

【解決手段】 負極と、正極と、溶質及び非水溶媒とからなる非水系電解液とを少なくとも備えた非水系電解液二次電池において、非水溶媒が比誘電率 2.5 以上の溶媒から選ばれる 1 種又は 2 種以上の溶媒を 90 重量%以上含有し、かつ該非水溶媒の引火点が 70℃以上であり、更に該非水溶媒ビニルエチレンカーボネート類を少なくとも 1 種が添加されていることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社